


ELEMENT ANALYSIS METHOD

Patent number: JP6174665
Publication date: 1994-06-24
Inventor: KOMATSU BUNRO; others: 02
Applicant: TOSHIBA CORP
Classification:
- **international:** G01N23/225
- **european:**
Application number: JP19920325655 19921204
Priority number(s):

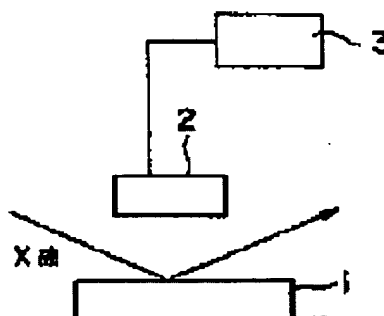
Also published as:

 US5430786 (A1)

Abstract of JP6174665

PURPOSE:To specify elements and to calculate concentration accurately by performing deconvolution treatment using a detection-system device function and then correcting waveform distortion generated due to energy resolution of the detection system.

CONSTITUTION:X rays are applied to a sample 1 containing a contamination element and the fluorescent X rays which are generated from the sample 1 are detected by a semiconductor detector 2. Then, the measurement waveform of fluorescent X rays is input to a signal processor 3. Then, based on the energy resolution of the detection system, the device function of detection system is prepared for each analysis element and deconvolution treatment is performed to the measurement waveform which is smoothed using it. Therefore, by compensating the waveform distortion due to the absorption of Be window of the semiconductor detector 2 which easily occurs especially in a light element and that generated due to energy resolution of the detection system, the light element is specified and the concentration is calculated accurately.



Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平6-174665

(43) 公開日 平成6年(1994)6月24日

(51) Int.Cl.⁵

G 0 1 N 23/225

識別記号

庁内整理番号

7172-2 J

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数3(全 8 頁)

(21) 出願番号 特願平4-325655

(22) 出願日 平成4年(1992)12月4日

(71) 出願人 000003078

株式会社東芝

神奈川県川崎市幸区堀川町72番地

(72) 発明者 小 松 文 朗

神奈川県川崎市幸区堀川町72番地 株式会
社東芝堀川町工場内

(72) 発明者 宮 崎 邦 浩

神奈川県川崎市幸区小向東芝町1 株式会
社東芝研究開発センター内

(72) 発明者 嶋 崎 綾 子

神奈川県川崎市幸区小向東芝町1 株式会
社東芝研究開発センター内

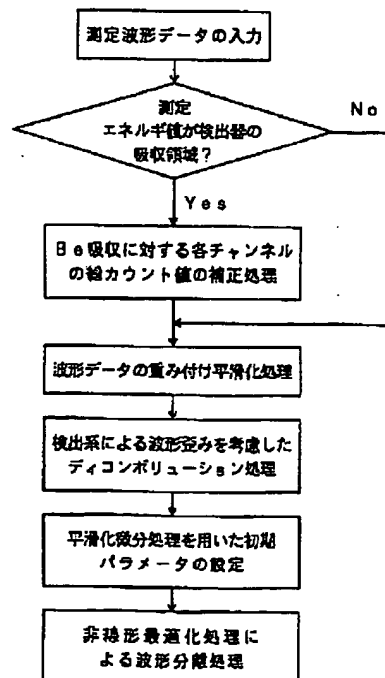
(74) 代理人 弁理士 佐藤 一雄 (外3名)

(54) 【発明の名称】 元素分析方法

(57) 【要約】

【目的】 検出系のエネルギー分解能により生じる波形歪みを補正して、元素の特定および濃度算出を精度良く行なう。

【構成】 被測定物体から得られた蛍光X線の測定波形に対して平滑化処理する。各分析元素の蛍光X線エネルギー値に対する検出系のエネルギー分解能に基づいて、各分析元素毎に検出系の装置関数を求め、平滑化処理された測定波形に対して検出系の装置関数によりディコンボリューション処理する。ディコンボリューション処理された波形データから分析元素を特定し、各分析元素の濃度を求める。



1

【特許請求の範囲】

【請求項1】被測定物体から得られた蛍光X線の測定波形に対して平滑化処理する工程と、

各分析元素の蛍光X線エネルギー値に対する検出系のエネルギー分解能に基づいて、各分析元素毎に検出系の装置関数を求める工程と、

平滑化処理された測定波形に対して、検出系の装置関数によりディコンボリューション処理する工程と、

ディコンボリューション処理された測定波形から分析元素を特定するとともに、その濃度を求める工程と、からなる元素分析方法。

【請求項2】平滑化処理する工程の前に、被測定物体から得られた蛍光X線の測定波形に対して、半導体検出器のBe窓による蛍光X線の吸収を補正する工程を行なうことを特徴とする請求項1記載の元素分析方法。

【請求項3】分析元素を特定するとともに分析元素の濃度を求める工程は、

測定波形に対して平滑化微分処理を行なって測定波形のピーク検出を行なう工程と、

測定波形の各ピーク毎に初期パラメータを変数としたモデル関数を準備し、このモデル関数の線形和によりモデル波形を構成する工程と、

モデル波形と測定波形の残差二乗和が最小となるように非線形最適化処理を行なって各モデル関数の初期パラメータを決定して分離波形を求める工程と、

各分離波形に基づいて対応する汚染元素を特定するとともに、特定した汚染元素ごとに分離波形の積分強度を求める工程と、からなることを特徴とする請求項1記載の元素分析方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は蛍光X線を用いた元素分析方法に係り、とりわけ軽元素の特定および濃度算出を精度良く行なうことができる元素分析方法に関する。

【0002】

【従来の技術】被測定物体（試料）に対する非破壊の元素分析として、蛍光X線分析方法が用いられてきた。またその感度向上を目指して全反射蛍光X線分析方法が開発され、半導体プロセスにおける汚染管理への適用が検討されている。全反射蛍光X線分析方法の中でもエネルギー分散型蛍光X線分析は、広範囲のエネルギー領域のスペクトルを測定できるので、試料の直上に配置された単一の半導体検出器（SSD）によって、多元素同時分析が可能となる。またエネルギー分散型蛍光X線分析方法では、結晶分光の必要がないために、試料とSSDを接近させることができ、例えば波長分散型蛍光X線分析方法に比べて高感度が期待できる特徴を有する。

【0003】なお、全反射蛍光X線分析方法において、そのスペクトル分解能は波長分散型のものに比べて劣り、得られる総力カウント数も低い。また妨害ピークと

2

してエスケープピーク、回折線の影響によるピーク、サムピーク（ $2K\alpha$; $K\alpha + K\beta$ ）、コンプトン散乱の効果によるピーク等が現われ易い。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】従来のエネルギー分散型蛍光X線分析方法では、汚染元素濃度が高い場合には元素ピークと妨害ピークとの識別は容易であるが、特に軽元素について半導体プロセスで要求されている 10^9 atoms/cm²以下の濃度の識別は困難である。その理由として、次のようなものが挙げられる。

(1) K線の発生確率（蛍光収率）は例えばNaの場合0.02であり、Znの場合の0.4に比べて $1/20$ となる。このため軽元素（Na～Cl）では重元素と同一濃度の元素が存在しても、得られる総力カウント数（ $K\alpha$ 蛍光線）は重元素より低くなる。

(2) 半導体検出器の先端部には、検出器内部の高真空を保持し、半導体検出器の材料のSi結晶の表面汚染を防ぐため、Be窓が装着されており、このBe窓による $K\alpha$ 線の吸収が生じる。即ち、厚さが $\sim 10\mu\text{m}$ のBe窓がある場合、F元素以下の軽元素では $K\alpha$ 線の吸収のため検出が不可となり、Cl元素以上で $K\alpha$ 線吸収の影響がなくなる。そしてF元素とCl元素の間の元素では、質量吸収係数に応じた吸収が発生する。

(3) 半導体プロセスでは試料はSiが主体となり、Si元素による $K\alpha$ スペクトルのすそにNa～Cl元素のピークが存在する。そこでSiピークの半値幅をできるだけ抑える工夫、例えばX線入射角を臨界角よりも充分小さく設定する等の工夫が必要になるが、この手法では得られる総力カウント数も小さくなり、その結果統計変動の影響を受け易くなる。

【0005】本発明はこのような点を考慮してなされたものであり、分析元素、とりわけ軽元素の特定およびその濃度算出を精度良く行なうことができる元素分析方法を提供することを目的とする。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明は、被測定物体から得られた蛍光X線の測定波形に対して平滑化処理する工程と、各分析元素の蛍光X線エネルギー値に対する検出系のエネルギー分解能に基づいて、各分析元素毎に検出系の装置関数を求める工程と、平滑化処理された測定波形に対して、検出系の装置関数によりディコンボリューション処理する工程と、ディコンボリューション処理された測定波形から分析元素を特定するとともに、その濃度を求める工程と、からなる元素分析方法である。

【0007】

【作用】本発明によれば、検出系の装置関数を用いてディコンボリューション処理することにより、検出系のエネルギー分解能により生じる波形歪みを補正することができる。

【0008】

【実施例】以下、図面を参照して本発明の実施例について説明する。

（第1の実施例）図1乃至図3は、本発明による元素分析方法の第1の実施例を示す図である。

【0009】図3において、S1からなる半導体ウェハ等の試料1（被測定物体）に対してX線が照射され、試料1から発生する蛍光X線が半導体検出器2（SSD）により検出される。この半導体検出器2には、半導体検出器2から出力される電気信号を処理する信号処理装置3が接続されている。また半導体検出器2の先端部に、Be窓（～10μm厚）が装着されている。さらに信号処理装置3内には、FET、プリアンプ、およびA/Dコンバータ等が内蔵されている。

【0010】次に、このエネルギー分散型蛍光X線分析装

$$I/I_0 = \exp \{ - (\mu/\rho) \cdot \rho \cdot Z \} \quad \cdots (1)$$

の関係が成立する。

【0013】ここで I/I_0 は吸収係数、 μ/ρ はBeの質量吸収係数、 μ はBeの密度（1.85g/cm³）、ZはBe窓の厚さ（ここでは10μm¹として算出）である。

【0014】ここで図1に示すように、当初入力された※

$$C1' = A1^{-1} \times C1$$

（ここで1はチャンネル番号）。

【0016】この補正演算を行なった後の測定波形に対し5点の重み付け平滑化処理を行ない、主にバックグラウンドのノイズ低減化を図る。

【0017】次にSSD～FET～プリアンプ～A/Dコンバータから構成される検出系における波形歪みの改善（deconvolution 処理）を実行する。すなわちSSDの2KeVのエネルギー値に対するエネルギー分解能は～100eV、6KeVのエネルギー値に対する分解能は～150eVとなる。

$$G(X) = \frac{\sqrt{\ln 2}}{Wh \sqrt{\pi}} \cdot \exp \left(- \ln 2 \times \frac{X^2}{Wh^2} \right) \quad \cdots (3)$$

$$Wh = \sqrt{C_N^2 + C \cdot E} \quad \cdots (4)$$

ここで、Xはチャンネル番号；Whは各元素のKαスペクトル値に対応したエネルギー半値幅； C_N はノイズ成分；Cは定数；Eは各元素の蛍光X線スペクトルのエネルギー値である。

【0021】上述のように平滑化処理された平滑化測定波形に対して、上記のガウス関数を装置関数としてdeconvolution 処理を行なう。具体的には、測定波形の中で、Fe、Ni、Znなど測定対象分析元素ごとに、Eの値を6.398KeV、7.471KeV、8.630KeVと定め式（3）（4）により装置関数を求める。そして各スペクトル値を中心に±500eVの範囲

* 値を用いた汚染元素分析方法について、図1乃至図3により説明する。

【0011】まず、汚染元素を含む試料1に対してX線を照射し、試料1から発生する蛍光X線を半導体検出器2で検出する。次に信号処理装置3に蛍光X線の測定波形が入力される。

【0012】この蛍光X線の測定波形に対して、信号処理装置3において次のような信号処理が行なわれる。まず入力された測定波形データにおいて、軽元素の蛍光X線エネルギー領域ではBe窓による吸収が発生する。例えば～10μm厚のBe窓では、0.55KeVのエネルギー値で蛍光X線エネルギーが100%吸収され、2.5KeVのエネルギー値で蛍光X線エネルギーの吸収は0%になる。すなわち、

※測定波形データの中から0.55KeVから2.5KeVのエネルギー領域にあたるチャンネルの各カウント（C1）に対して、上記で述べた吸収係数 I/I_0 （A1）の逆数を乗算することによりBe窓を本来通過するべき蛍光X線のカウント値（C1'）を補正する。

【0015】

$$\cdots (2)$$

★【0018】このため各分析元素の蛍光X線エネルギー値に対する検出系のエネルギー分解能に基づいて、各分析元素毎に検出系の装置関数を準備し、この装置関数を用いて平滑化処理された測定波形に対してdeconvolution 処理（ディコンボリューション処理）を行なう。

【0019】検出系の装置関数は、エネルギー分解能を半値幅にもつガウス関数G（X）で表わされる。

【0020】

【数1】

の測定波形に対してdeconvolution 処理を行なっていく。deconvolution 処理の実際の演算はGauss-Siedel法を用いる。

【0022】すなわち、実際の蛍光X線の波形データがIで、装置関数G（X）を経て測定された測定波形データが0の場合、

$$0 = I \times G(X) \quad \cdots (5) \text{ となる。}$$

【0023】そこで、実際の波形データIを

$$I = 0 / G(X) \quad \cdots (6) \text{ により求める。}$$

【0024】次にディコンボリューション処理した後、測定波形に対して平滑化微分処理を行なう。平滑化を行

なう場合の処理点数は、チャンネル（測定波形の横軸の各点）のエネルギー幅およびエネルギー分解能を考慮して7点で行なう。次に、微分波形からゼロ点を検出し、これを測定波形のピークの候補とする。

【0025】次に、測定波形の各ピーク毎にモデル関数、例えばガウス関数を準備し、この各ガウス関数の線形和によりモデル波形を構成する。この場合、各ガウス関数は、ピークエネルギー位置 u 、ピーク高さ h および半値半幅 w を初期パラメータとしてもち、これらの初期パラメータは各ガウス関数の変数となる。

【0026】 $z(i, p) = \sum_i h \cdot \exp \{-\ln 2 (v-u)^2 / w^2\}$ である。

【0027】(j)は検出したピークにそれぞれ対応) 各ガウス関数のピークエネルギー位置 u は、波形データの各ピークに対応したチャンネル番号 i から概略定められる。またピーク高さ h は、波形データのピークから概略定められ、さらに半値半幅 w は三次微分が0となる点を求めこれに基づいて概略定められる。

【0028】次に、測定波形のピークの数だけ準備したガウス関数の線形和により構成されるモデル波形と、測定波形との残差二乗和が最小となるように、非線形最適化処理を行なって前述の初期パラメータを決定し、各ガウス関数の分離波形を求める。すなわち、モデル波形 $z(i, p)$ と測定波形 $y(i)$ との残差二乗和を目的関数 $e(p)$ として以下のように定義する：

$$e(p) = \sum \{z(i, p) - y(i)\}^2$$

ここで

$$z(i, p) = \sum_i h \cdot \exp \{-\ln 2 (v-u)^2 / w^2\}$$

【0029】(j)は検出したピークにそれぞれ対応) この目的関数 $e(p)$ が最小になるベクトル変数 p を、単体法(simplex法)を用いた非線形最適化法を使ってもとめる。なお、単体法の代わりに他の手法(DLP法等)を用いてもよい。

【0030】次に、非線形最適化処理によって求めた各ガウス関数の分離波形に基づいて、分離波形のエネルギー位置と各元素の $k\alpha$ X線ピーク位置とを順次比較していく。このとき、ケミカルシフトを考慮して一定のマージンを設けて比較し、元素の $k\alpha$ X線ピーク位置に対応したガウス関数が見つかった場合、このガウス関数を当該元素(汚染元素)として特定する。なお、対応する元素のないピークは、エスケープピーク、サムピーク、バックグラウンドノイズとして特定していく。次に各元素に対応するガウス関数の積分強度(面積)を求める。この場合、ガウス関数に対して $\pm 4w$ の範囲で積分する。ここで w はガウス関数の半値半幅である。

(具体例) 次に第1の実施例の具体例について図2により説明する。図2(a)に、エネルギー領域0.41~1.52KeVにおける当初入力された測定波形データを示す。またBe窓吸収により生じる軽元素の波形歪み

を吸収係数を用いて補正した後の測定波形データを図2(b)に示す。次に、5点重み付け平滑化処理後の測定波形データを図2(c)に示す。次に検出系のエネルギー分解能に起因した波形歪みを、装置関数を用いてディコンボリューション処理した後の測定波形データを図2(d)に示す。さらにそして非線形最適化処理によるピーク分離後の測定波形データを図2(e)を示す。

【0031】図2に示すように当初の測定波形データでは(図2(a))、Na、Mgのピーク識別は困難であるのに対して、本発明で示した波形歪み補正後の分離波形データにおいては上記軽元素のピークが容易に識別できていることが判る。

【0032】以上のように、本実施例によれば、とりわけ軽元素に生じ易いSSDのBe窓の吸収による波形歪みおよび検出系のエネルギー分解能により生じる波形歪みを各々補正することにより、軽元素の特定およびその濃度算出を精度良く行なうことができる。

【0033】また、Be窓でのハイドロカーボン系の汚染や、冷却に伴なって試料のSi結晶表面上への氷の膜などが形成された場合、Na-K α スペクトルの感度が劣化したり、軽元素領域での検出感度が低下する。このような場合、本発明による軽元素領域での波形歪み補正は重要効果を奏する。

(第2の実施例) 以下、図4乃至図6により、本発明による元素分析方法の第2の実施例について説明する。

【0034】まず汚染のないブランク試料に対してX線を照射する。そして入力されたブランク試料の測定波形に対して5点の重み付け平滑化処理を行ない、バックグラウンドのノイズ低減化を図る。次に各分析元素の蛍光X線エネルギー値に対する検出系のエネルギー分解能に基づいて、各分析元素毎に検出系の装置関数を準備し、この装置関数を用いて平滑化処理された測定波形に対してdeconvolution(ディコンボリューション)処理を行なう。

【0035】平滑化処理およびdeconvolution処理は、第1の実施例で示した方法により行なうので、詳細な説明は省略する。

【0036】この場合、ブランク試料の同一点を~10回連続測定し、各元素毎に対応するスペクトルのチャンネル番号の変動範囲を求める。この変動範囲が検出系に起因した検出誤差分として求められる。

【0037】実際の試料に対しては、図4に示すフローチャートに従って処理する。すなわち、測定波形を入力した後、全範囲に渡って平滑化処理(5点の重み付け平均処理)を行なう。次にブランク試料で予め求めた分析元素に対応したチャンネル変動範囲を入力する。

【0038】次に各対象分析元素ごとにdeconvolution処理で用いる装置関数を決定する。その後、対象分析元素のK α スペクトルのエネルギー値を中心として ± 500 eV範囲の測定波形に対し、装置関数を用いて、deconvolution処理を行なう。

【0039】deconvolution 処理後の測定波形に対して、対象分析元素の特定を行なう際、予めブランク試料で求めているチャンネル番号の変動範囲内に波形データのピークが存在すれば、対象分析元素を特定できたと自動判定する。

【0040】更にこのピークから元素濃度を算出する場合には、測定波形のピークの数だけ準備したガウス関数の線形和により、モデル波形を構成する。そして、deconvolution 処理後の測定波形とモデル波形との残差二乗和が最小となるように非線形最適化処理を行なって、各ガウス関数の初期パラメータを求め各ガウス関数の分離波形を求める。次に各ガウス関数の積分強度を求めることにより、元素特定および濃度算出を自動処理することができる。

(具体例) 次に第2の実施例の具体例について図5および図6により説明する。

【0041】図5(a)に当初入力された測定波形を示し、図5(b)に5点重み付け平滑化処理後の測定波形を示し、さらに図5(c)にdeconvolution 処理後の測定波形データを示す。図5(a)～(c)においてエネルギーの範囲は、6.01～7.13 KeVであり、6.398 KeVのエネルギー位置にFe-K α 、7.057 KeVのエネルギー位置にFe-K β のピークが各々存在している。すなわち、入力された当初の測定波形では総カウント数がいずれのチャンネルでも0～15(c t s)であるのに対し(図5(a))、deconvolution 処理後の測定波形のFe-K α に相当するチャンネルのカウントは、～200(c t s)となっている(図5(c))。

【0042】従って図5(a)～(c)に示すように、 10^9 atoms/cm² レベルの低濃度汚染の場合でもピーク

10

20

30

【0043】5点重み付け平滑化処理およびdeconvolution 処理をブランク試料の同一ポイントで連続10回測定してみた結果、チャンネルの変動範囲として±3チャンネルあることが判明した。この変動が装置に起因する変動誤差分に対応している。

【0044】図6はdeconvolution 処理後の測定波形データに対して、非線形最適化処理を行ない、特定元素(Fe元素)の積分強度を求めた結果である。図6に示すように、deconvolution 処理を行わない従来方法と比較して、本発明のようにdeconvolution 処理を行なうことにより、精度良く濃度検出を行なうことができる。

【0045】

【発明の効果】以上説明したように、本発明によれば、検出系の装置関数を用いてディコンボリューション処理することにより、検出系のエネルギー分解能により生じる波形歪みを補正することができる。このため、元素の特定およびその濃度算出を精度良く行なうことができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明による元素分析方法の第1の実施例を示すフローチャート。

【図2】第1の実施例における具体例を示す図。

【図3】エネルギー分散型蛍光X線分析装置を示す概略図。

【図4】本発明による元素分析方法の第2の実施例を示すフローチャート。

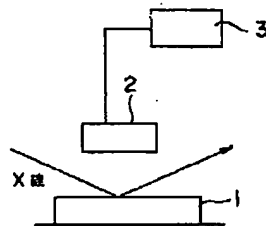
【図5】第2の実施例における具体例を示す図。

【図6】第2の実施例における具体例を示すFe元素の検量線。

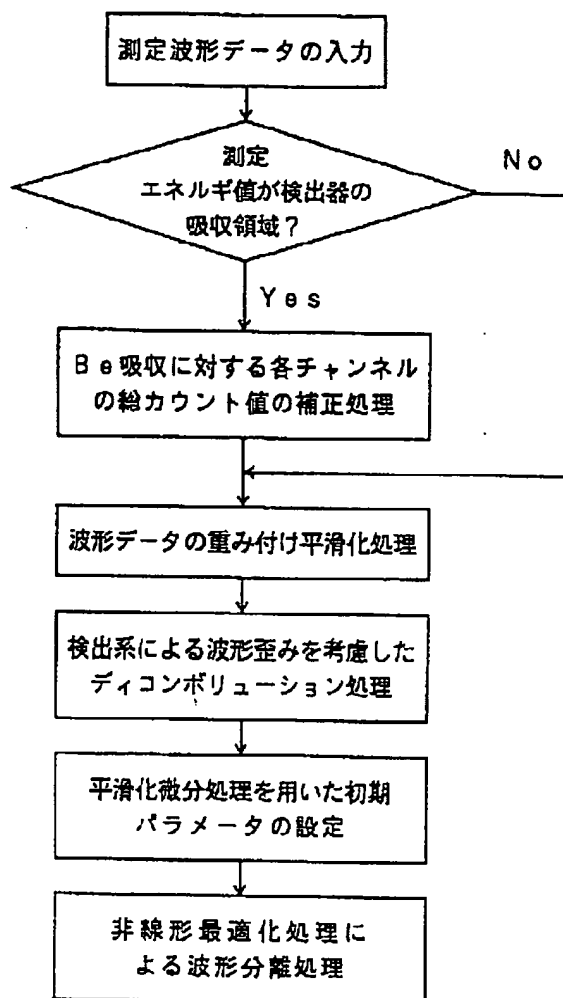
【符号の説明】

- 1 試料
- 2 半導体検出器
- 3 信号処理装置

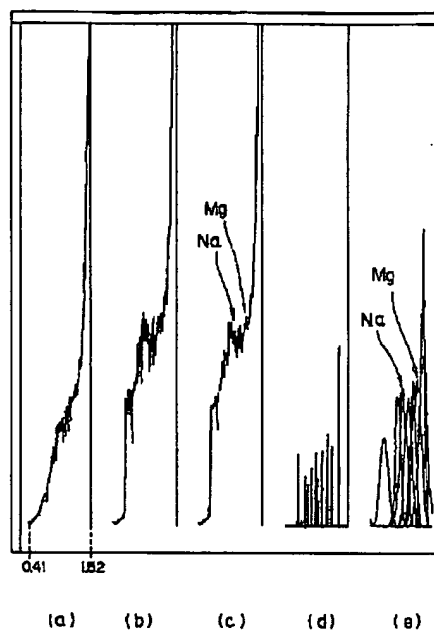
【図3】



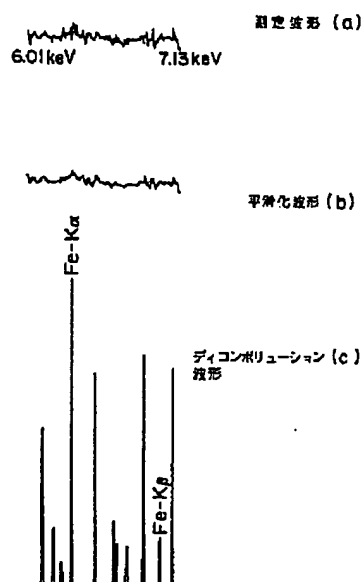
【図1】



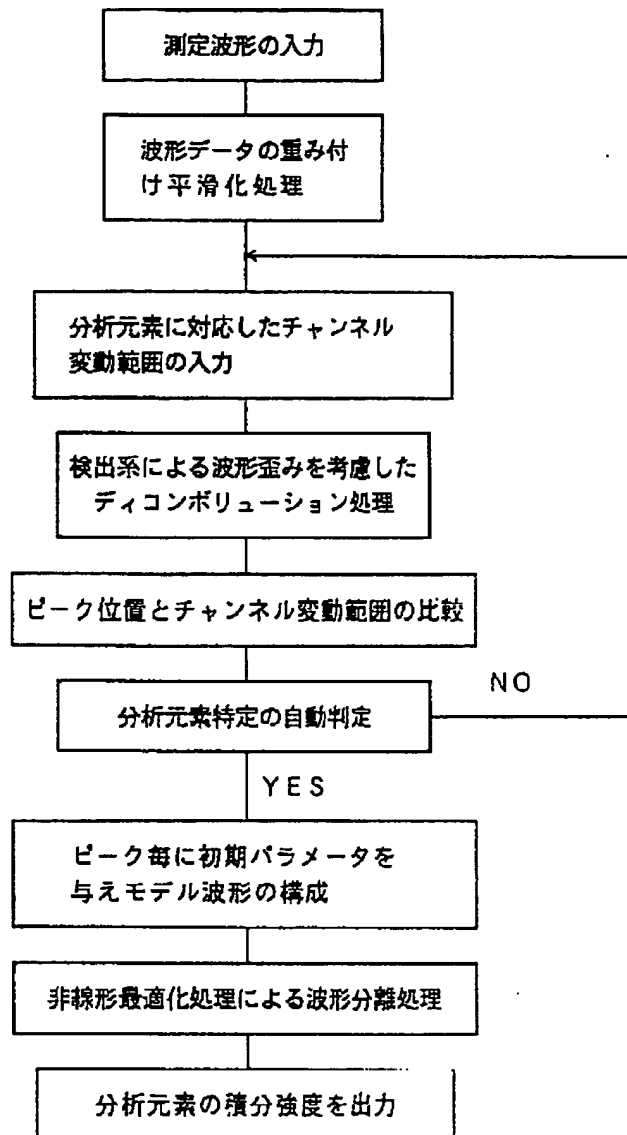
【図2】



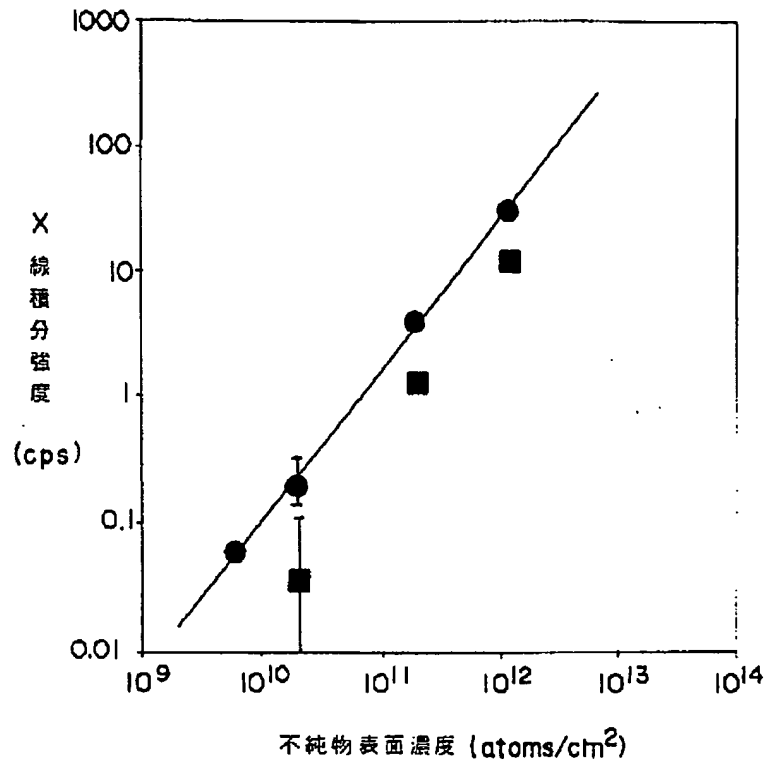
【図5】



【図4】



【図6】



Fe 元素の検量線

● 本発明の方法
■ 従来方法